

T S1/3,DS,BA/ALL

1/3,DS,BA/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009681168

WPI Acc No: 1993-374722/199347

XRAM Acc No: C93-166386

Silicone rubber compsn. useful as material for preparation of reversal moulds - comprises diorgano-polysiloxane, organo-hydrogen-polysiloxane, fine silica powder, platinum catalyst, and e.g. organo-tin cpd.

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5279571	A	19931026	JP 92129268	A	19920401	199347 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92129268 A 19920401

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5279571	A		6	C08L-083/07	

Abstract (Basic): JP 5279571 A..

Silicone rubber compsn. (I) comprises following components. (1) diorganopolysiloxane (II) having two or more alkenyl units and viscosity 1,000-100,000cP at 25 deg.C., (2) organohydrogenpolysiloxane (III) having two or more SiH units; (3) fine silica powder (IV) with specific surface area 50m<sup>2</sup>/g or more (4) platinum catalyst (V), and, (5) one or more of organotin cpd(s). (VIa), organotitanium cpd(s). (VIb) or imidazole(s) (VIc); and satisfies following conditions; (a) molar ratio of SiH units in (III) to alkenyl units in (II) 0.4-4.0, (b) ratio of (IV)/(II) below 50 wt.%, (c) catalytic amt. of (V), (d) ratio of one or more of (VIa), (VIb) or (VIc) to (II) 0.01-2 wt.%. Cured prod. of (I) is also claimed.

For example (I) is prepd. by blending (II) (e.g. (IIa), (IIb)) 100 pts.wt., (III) (molar ratio mentioned above 0.8-2.0), (IV) (below 50 wt.% to (II)), one or more of (VIa), (VIb) or (VIc) (0.05-1.0 wt.%) to (II) and conventional additive(s). R = monovalent hydrocarbon residue m, n = positive integer.

ADVANTAGE - (I) is useful as material for prepn. of reversal moulds having good mould-releasing property. The moulds prepd. from (I) has good dimensional stability, is used to mould polyurethane resin.

Dwg.0/0

?

(13) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-279571

(43) 公開日 平成5年(1993)10月26日

SI Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 5 L 53/07	L R N	8319-4 J		
C 0 8 K 3/36				
5/3445				
5/56				
5/57				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(11) 出願番号	特願平4-129268	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(12) 出願日	平成4年(1992)4月1日	(72) 発明者	藤木 弘直 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	大橋 守男 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 離型性に優れたシリコーンゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】 本発明のシリコーンゴム組成物は (A) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(B) SiH基を分子中に2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C) 微粉末シリカ、(D) 硬化触媒及び(E) 有機銅化合物、有機チタン化合物及びイミダゾール誘導体から選択される少なくとも1種を含有してなる。

【効果】 (E) 成分を使用することにより、離型耐久性が顕著的に向上した硬化物を形成することができる。この組成物は、型取り材料の分野に極めて有効に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、25°Cの粘度が1,000~100,000 cPのジオルガノポリシロキサン

(B) 一分子中に少なくとも2個のSiH基を有するオルガノシロキサン、該SiH基が前記(A)成分中のアルケニル基に対して0.4~4.0モル倍となるような量

(C) 比表面積が50 m<sup>2</sup>/g以上の微粉末シリカ、前記

(A)成分100重量部当たり50重量部以下

(D) 触媒量の白金族金属系触媒、

(E) 有機錫化合物、有機チタン化合物及びイミダゾール化合物から選択される少なくとも1種、前記(A)成分1重量部当たり0.01~2重量部、を含有して成る離型性に優れたシリコーンゴム組成物、

【請求項2】 請求項1に記載の組成物を硬化して得られる硬化物、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、型取り用の反転母型として有効に使用される離型性に優れたシリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

【背景技術】シリコーンゴム型を反転母型として使用し、これに樹脂を充填して注型成形することにより複製品を製造することは公知の技術である。最近になって、このような複製品、即ち樹脂成型物が、自動車部品、家電用品の一部として実際の使用に供されるようになってきている。このため、注型樹脂の特性が重視されるようになり、その機械的特性等の改良は目ざましいものがある。反面、このような注型樹脂の特性の向上は、シリコーンゴム母型の耐久性を損なうこととなり、一つの母型から得られる複製品の個数は著しく減少してきているのが現状である。このために、シリコーンゴム母型の離型性の向上が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、シリコーンゴム母型の離型耐久性を向上させるための手段としては、該母型を構成するシリコーンゴム組成物の充填剤として、酸化処理された補強性シリカや、親水性もしくは疎水性シラザン化合物で処理したものを使用することが行われている。このような充填剤を使用したシリコーンゴム組成物から形成される母型は、確かに離型耐久性の向上が認められるものの、現在、注型樹脂の主流である高物性ウレタン樹脂等に対しては、未だ満足するような離型耐久性を示さない。

【0004】従って本発明の目的は、高物性ウレタン樹脂等に対しても離型耐久性に優れた母型を形成することができるシリコーンゴム組成物を提供することにある。

【0005】

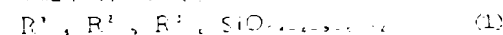
【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、25°Cの粘度が1,000~100,000 cPのジオルガノポリシロキサン、(B) 一分子中に少なくとも2個のSiH基を有するオルガノシロキサン、該SiH基が前記(A)成分中のアルケニル基に対して0.4~4.0モル倍となるような量、(C) 比表面積が50 m<sup>2</sup>/g以上の微粉末シリカ、前記(A)成分100重量部当たり50重量部以下、(D) 触媒量の白金族金属系触媒、(E) 有機錫化合物、有機チタン化合物及びイミダゾール化合物から選択される少なくとも1種、前記(A)成分100重量部当たり0.01~2重量部、を含有して成る離型性に優れたシリコーンゴム組成物が提供される。

【0006】即ち、本発明の重要な特徴は、付加硬化型のシリコーンゴム組成物に、縮合硬化型組成物における硬化触媒として汎用されている有機錫化合物、有機チタン化合物あるいはイミダゾール化合物を配合した点にあり、これらの少なくとも1種を使用することにより、高物性ウレタン樹脂等に対しても離型耐久性が驚異的に向上した母型を形成することが可能となったものである。

【0007】(A) 成分

本発明の組成物における主成分となる(A)成分のオルガノポリシロキサンは、付加硬化反応により硬化物を形成するために、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有していることが必要である。また25°Cの粘度が1,000~100,000 cPの範囲にあることも必要であり、粘度がこの範囲外となると、作業性が低下したり、得られる硬化物の物性が損なわれる。

【0008】かかるオルガノポリシロキサンは、例えば下記平均組成式(1)で表される。

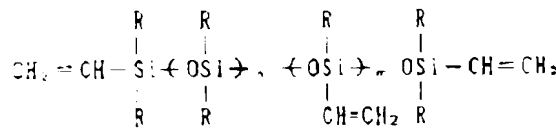
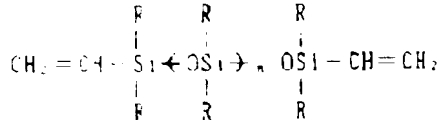


〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、置換または非置換の一価炭化水素基であり、a、b及びcは、0以上の数であり、1.0≦a+b+c≦2.1を満足する数である〕で表される。ここで、前記一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、イソプロピル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、及びこれらの基の水素原子の全部もしくは一部がハロゲン原子等で置換された基、例えばクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等を例示することができる。一分子中に平均して2個以上はアルケニル基である。このオルガノポリシロキサンは、直鎖状であっても、あるいはR<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>単位(Rは前記一価炭化水素基)もしくはSiO<sub>2</sub>単位を含んだ分岐状のものであってもよい。またアルケニル基は、分子末端、分子鎖の途中の何れに結合していてもよく、さらにこのアルケニル基としてはビニル基が好適である。またアルケニル

基が、一価炭化水素基としては、基本的には上記で例示した何れの基であってもよいが、一般的にはメチル基であることが好ましく、特に耐溶剤性が要求されるような場合には、3,3,3-トリフルオロプロピル基であることが望ましい。

【0009】本発明において、成分(A)として使用されるオルガノポリシロキサンは、適当な具体例は、これに限定されるものではないが、以下の通りである。

【化1】



【式中、Rは、アルケニル基以外の前記一価炭化水素基であり、n及びmは、粘度が前述した範囲となるような正の数である】

【0010】上述したオルガノポリシロキサンは、公知の方法によって製造することができ、例えばオルガノシロキサンクロキサンと、R、SiO<sub>1/2</sub>単位を有する化合物とを、アルカリまたは触媒媒の存在下で平衡化反応させることによって製造することができる。

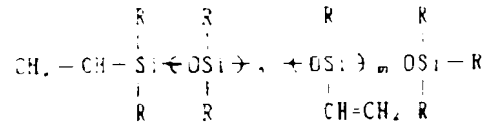
【0011】(B)成分

(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、架橋剤として作用するものであり、一分子中に少なくとも2個のSiH基を有していることが必要である。即ち、このSiH基と、前記(A)成分のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基とが付加反応することにより、ゴム弾性体である硬化物を形成するのである。

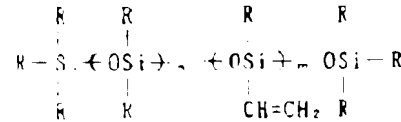
【0012】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、従来の付加硬化型のシリコーンゴム組成物で使用されているものを使用することができ、例えばその分子構造には特に制限はなく、線状、環状、分枝状等の何れの構造を有していてもよい。また水素原子以外のケイ素原子に結合した置換基としては、前記(A)成分のオルガノポリシロキサンについて例示したものと同等の基を定めることができる。またこのオルガノハイドロジェンポリシロキサンの25℃における粘度は、一般的に0.1~100cPの範囲にあることが好適である。

【0013】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンもそれ自体公知の方法によって製造することができ、例えばメチルクロテトラシロキサン及び、又はメチルクロテトラシロキサンと、末端基となり得る(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)、SiO<sub>1/2</sub>単位、H(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、SiO<sub>1/2</sub>単位を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホ

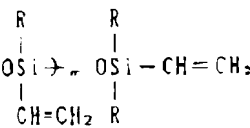
【化2】



【化3】



【化4】



ン酸、メタシロキサン酸等の触媒の存在下において、10℃~40℃の温度で平衡化させることによって製造することができる。

【0014】本発明において、かかるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、該SiH基が前記(A)成分中のアルケニル基に対して、0.4~4.0モル倍、特に0.8~2.0モル倍となるような量で使用される。該SiH基の量が当該範囲よりも少ないと、得られる硬化物は架橋密度が低くなりすぎ、耐熱性等の特性が低下する。また上記範囲よりもSiH基の量が多いと、硬化に際して、脱水素反応による発泡の問題が生じたり、また硬化物の耐熱性にも悪影響を与える。

【0015】(C)成分

(C)成分の微粉末シリカは、補強材として作用する。即ち、本発明の組成物は、特に型取り材料として使用され、その硬化物を母型として種々の形状の型取りが行われる。従って、その硬化物は逆テーパ形状を有する母型を形成することもあり、このような場合には特に引裂き強度等の強度特性が要求される。本発明の組成物においては、微粉末シリカを補強材として使用することにより、このような強度特性を満足する硬化物を形成することが可能となる。

【0016】かかる微粉末シリカは、比表面積(BET法)が50m<sup>2</sup>/g以上であることが必要であり、比表面積が50m<sup>2</sup>/g未満では、満足するような強度特性を付与することができない。

【0017】本発明において、このような微粉末シリカとしては、比表面積が上記範囲内であることを条件として、例えばヒュームドシリカ等の乾式シリカや、湿式シリカ等の合成シリカが使用される。乾式シリカの市販品としては、日本アエロシル社製のAerosil 130、200、30

5

(C) Cabot社製のCabosil MS-5, MS-7, 徳山曹達社製のHercosil QS-100, QS-103, 日本シリカ社製のNipsil 11F等であり、豆式シリカの市販品としては、Dequassa社製のAerosil R-812, R-812S, R-972, R-974、徳山曹達社製のHercosil MT-10、日本シリカ社製のNipsil SS-110等がある。これらのシリカは、表面に多量のシロキシル基を有しているため、例えばハロゲン化シラン、アルコキシラン、各種シラン化合物等により表面処理された所謂処理シリカとして使用することもできる。

【0018】また、この微粉末シリカの配合量は、前記(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部当り50重量部以下であり、かかる範囲内において、適当な強度が得られるように、適宜配合される。この配合量が50重量部を超えると、組成物の作業性が損なわれる。

#### 【0019】(D)成分

(D)成分の白金族金属触媒は、前記アルケニル基とSiH基とを付加硬化反応を促進させるために使用されるものであり、これには、白金系、パラジウム系及びロジウム系のものがあるが、特に白金系、例えば白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルケヒド、ビニルシロキサン、アセチレンアルコール等との錯体等が好適に使用される。これら(D)成分の使用量は所謂触媒量であり、具体的には、成分(A)のオルガノポリシロキサン当り、白金族金属換算で、0.1~10,000ppm、特に1~1,000ppmの量で使用される。

#### 【0020】(E)成分

(E)成分は、有機錫化合物、有機チタン化合物及びイミダゾール化合物から選択される少なくとも1種であり、これらは離型性向上剤として作用する。この成分の配合により、本発明の組成物を硬化して得られる硬化物は顕著に優れた離型耐久性を示す。

【0021】かかる有機錫化合物としては、一般の縮合硬化型シリコーンゴム組成物の硬化剤として使用されているものを例示することができ、例えばジブチル錫ジマレート、ジブチル錫ジベンシルマレート、ジブチル錫シオクトエート、ジオクチル酸錫、シロキープチルジメトキシ錫、ビスエチルマレイルジブチル錫オキサノート、ジブチル錫ベンシルマレート、テトラブチルビス(エチルマレート)ジ錫オキサノート、ジブチル錫ビス(イソオクチルマレート)、ジブチル錫ビス(3-メチル-3-メトキシブチルマレート)、ジオクチル錫ビス(ベンジルマレート)、シオクチル錫ジラウレート等を得ることができる。

【0022】有機チタン化合物としては、テトライソブチルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、ジエトキシチタンアセチルアセトナート、チタンシアセチルアセトナート、チタンオクチルグ

6

リコート、チタンラクトートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、及びこれらの部分加水分解縮合物等のチタン酸エステル類、チタンの部分アルコキシ化キレート化合物、チタンキレート化合物、その他チタンのケイ酸エステル及びそのキレート化合物等を得ることができる。

【0023】イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-フェニル-4-ベンシルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ベンチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ベンシル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、4,4'-メチレンビス(2-エチル-5-メチルイミダゾール)等を例示することができる。

【0024】これらは、それぞれ単独でも2種以上の組合せでも使用することができるが、その配合量は、前記(A)成分100重量部当たり0.01~2重量部、特に0.05~1.0重量部とされる。0.01重量部よりも少ないと、目的とする離型性改善効果が発現せず、また2重量部よりも多量に使用されると、組成物の硬化性が低下し、得られる硬化物のゴム特性等に悪影響を及ぼす。

#### 【0025】その他の配合剤

本発明の組成物には、上述した各成分以外に、離型耐久性を向上させるという本発明の目的を損なわない範囲において、それ自体公知の配合剤を添加することができる。例えば、硬化時間の調整を行うために、制御剤として、ビニルシクロテトラシロキサン等のビニル含有の低分子量オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、アセチレンアルコール類及びそのシランもしくはシロキサン変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、マンソトリアゾール等を、それぞれ単独または2種以上の組合せて使用することができる。

【0026】また透明性が要求される場合には、基本的にSiO<sub>2</sub>単位とR、SiO<sub>2</sub>単位(Rは前述した一価炭化水素基)とから成り、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するシリコーンオイル可溶性のシリコーン樹脂を、前記成分(B)の微粉末シリカと併用することができる。また場合によっては、該微粉末シリカと代替することも可能である。特に、このシリコーンオイル可溶性シリコーン樹脂としては、前記R、SiO<sub>2</sub>単位とSiO<sub>2</sub>単位(ここで、Rはメチル基、フェニル基及びビニル基から選択される)との比が、0.6~1.5の範囲にあり、且つ該樹脂100g中のビニル基含有量が0.01~0.20モルの範囲にあり、一分子中にSiO<sub>2</sub>単位を3~20程度

有しているものが、成分(A)への溶解性あるいは強度付与に好適である。一般に、かかるシリコーンオイル可溶性のシリコーン樹脂の使用量は、前記(A)成分10重量部当たり、5～100重量部の範囲が適当である。

【0032】その他、コバルトブルー等の無機顔料；有機染料などの着色剤；酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、シラン、酸化チタン、カーボンブラック等の増白性、難燃性向上剤；等の配合も可能である。

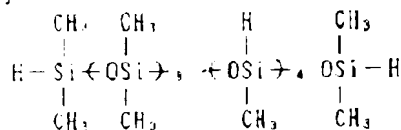
#### 【0033】シリコーンゴム組成物

本発明の硬化性シリコーンゴム組成物は、上述した各成分を均一に混合することによって容易に調製される。このゴム組成物は、例えば0～150℃程度の温度条件で容易に硬化してゴム弾性体の硬化物を形成する。この硬化物は、後述する実施例からも明らかな通り、離型耐性性に顕著に優れており、型取り材料として、種々の形状の母型として有効に使用される。尚、本発明のシリコーンゴム組成物の硬化物から形成された母型を用いて樹脂の成型により複製品の製造を行う場合、該型にシリコーンオイル、フッ素系オイル等の離型剤を塗布することにより、その離型性をさらに向上させることもできる。

#### 【0034】

【実施例】ベース成分のオルガノポリシロキサンとして、分子鎖両末端がヒニルジメチルシリル基で封鎖され、粘度(25℃)が約5,000cPのジメチルポリシロキサンを使用する。架橋剤のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、下記平均式、

【化3】



を有するものを使用する。微粉末シリカとしては、B.E.社比表面積が約200m<sup>2</sup>/gの微粉末シリカ(日本アエロシル社製、Aerasil 200)を使用する。

#### 【0035】比較例1

上記ジメチルポリシロキサン 300g

上記微粉末シリカ 200g

をビーカー中に投入し、よく攪拌しながら、

・ヒキサメチルシラザン80g及び水10g

を加し、加熱を行わずに1時間混合を行った。その後、温度を150℃に昇温し、さらに2時間混合を行ない、混合終了後、常温まで温度を降下させた。この混合物、500gに

前記オルガノハイドロジェンポリシロキサン 25g

塩化白金酸オクチルアルコール錯体 10ppm (白金換算)

を加し、よく攪拌した後、真空下で脱泡を行なってシリコーンゴム組成物を調製した。この組成物(25℃の粘度を表1に示す)を50℃×2時間で硬化させ、JIS K 6301に従ってシートを作成し、その物理特性を測定した。また同様にして、凹状の母型を成型し、この凹状部にウレタン樹脂(H&D社製3075)を注型し、60℃×1時間でウレタン樹脂の硬化を行い、型取りを行った。この型取りを連続して行い、1回毎に、ウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0036】実施例1

比較例1で得られたシリコーンゴム組成物に、ジブチル錫ジラウレート(0.1重量部(ジメチルポリシロキサン100重量部当たり)を加してシリコーンゴム組成物を調製した(その25℃の粘度を表1に示す)。以下、硬化条件を100℃×2時間に変更した以外は比較例1と同様にして、硬化物の物理的特性の測定、及び型取り毎のウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0037】実施例2

ジブチル錫ジラウレート0.1重量部の代わりに、錫シオクトエート0.1重量部を使用した以外は実施例1と全く同様にして、シリコーンゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして、硬化物の物理的特性の測定、及び型取り毎のウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0038】実施例3

ジブチル錫ジラウレート0.1重量部の代わりに、テトラブチルチタネート0.1重量部を使用した以外は実施例1と全く同様にして、シリコーンゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして、硬化物の物理的特性の測定、及び型取り毎のウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0039】実施例4

ジブチル錫ジラウレート0.1重量部の代わりに、2-フェニルイミダゾール0.1重量部を使用した以外は実施例1と全く同様にして、シリコーンゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして、硬化物の物理的特性の測定、及び型取り毎のウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0040】

【表1】

		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
粘度	(Poise)	400	450	430	400	500
硬さ	(JIS A)	35	33	34	33	36
伸び	(%)	400	450	400	380	350
引張強さ	Kgf/cm <sup>2</sup>	55	50	48	42	52
引裂強さ	Kgf/cm	25	28	22	18	26
光沢度 %	型取り回数					
	1回	95	97	90	85	94
	5回	95	93	87	90	89
	10回	55	86	84	76	95
	15回	30	84	74	51	92
	20回	21	81	60	48	90

【0036】

\*向上した母型を形成することのできる硬化性シリコーン

【発明の効果】本発明によれば、離型耐久性が驚異的に\* コム組成物が得られる

マコントレーの続き

(51)Int.Cl.<sup>2</sup>  
C 08 L 53/05識別記号  
LRP庁内整理番号  
8319-4J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 五十嵐 元明  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内